

RPA2000 橡胶加工分析仪在配方设计中的应用

张建军, 刘 立, 任福君

(杭州中策橡胶有限公司, 浙江 杭州 310008)

摘要:研究 RPA2000 橡胶加工分析仪在配方设计中的应用。结果表明, RPA2000 测定的剪切模量、损耗因子等数据与常规方法测定的胶料定伸应力、回弹值、生热等物理性能有很好的相关性; 通过与硫化测温仪数据共享, 可实现对轮胎硫化测温曲线的变温模拟, 从而完成对不同轮胎部位胶料硫化速度的最佳化调整, 为制定硫化条件提供依据。

关键词:橡胶加工分析仪; 配方设计; 硫化速度调整

中图分类号: TQ330.4⁺92 **文献标识码:** B **文章编号:** 1006-8171(2005)10-0617-06

以前我公司橡胶配方设计多以胶料的常规物理性能为依据, 如反映胶料静态强伸性能的拉伸强度、拉断伸长率、定伸应力和硬度等, 反映橡胶动态性能的疲劳寿命和回弹值等。这些常规试验的制样量较大, 而且要经过混炼、硫化和测试等诸多步骤, 使配方优选繁琐且准确性低。同时, 由于汽车行驶时轮胎各部位胶料有不同的温度场分布和动态形变, 依据常规项目检测很难真实反映橡胶配方的优劣。

RPA2000 橡胶加工分析仪是由无转子硫化仪发展而来的多功能动态橡胶测试仪, 它只需 4~6 cm³ 的胶料即可给出胶料的硫化特性、应力松弛、剪切模量、扭矩、动态粘弹性能、生热、老化性能等测试数据。本工作研究 RPA2000 橡胶加工分析仪在配方设计方面的应用。

1 实验

1.1 主要原材料

SBR, 牌号 1712 和 1721, 南通中华化学工业有限公司产品; BR, 牌号 9000, 中国石化北京燕山石油化工集团股份有限公司合成橡胶厂产品。

1.2 主要仪器和设备

RPA2000 橡胶加工分析仪, 美国埃迩法公司产品; TS-2000M 型电子拉力机, 台湾高铁检测仪器有限公司产品; 橡胶冲击弹性试验机, 江都非金

属材料试验机械厂产品。

1.3 性能测试

RPA2000 橡胶加工分析仪是通过安装在上模的转矩传感器测量试样正弦应变条件下的转矩响应信号, 得到复合转矩(S^*)。由于信号和应变异相(这与橡胶的粘弹性有关), 通过 RPA 计算机程序, 利用傅立叶转换将 S^* 还原为弹性转矩(S')和粘性转矩(S'' , 与应变相位差为 90°), 并通过计算获得损耗因子($\tan\delta$)。根据模腔形状因数, 可计算剪切模量、柔性模量、动态粘度等动态粘弹性数据。

RPA2000 橡胶加工分析仪的温度显示器分辨率为 0.1 °C, 模腔使用直接接触薄片加热器加热和强制空气冷却, 确保温度升高或降低的速度均可达到 1 °C · s⁻¹, 这是 RPA2000 与测温仪数据共享、进行硫化程度模拟的重要前提。

RPA2000 测试参数范围如下: 温度 室温 ~ 230 °C; 频率 2~2 000 r · min⁻¹; 应变 ±0.7%~±1 256%。

硫化胶各项物理性能均按相应国家标准进行测试。拉伸试样硫化条件为 148 °C × 20 min, 回弹试样硫化条件为 148 °C × 30 min。

2 结果与讨论

2.1 高速度级轿车轮胎胎面胶配方

轿车轮胎行驶速度高, 抗湿滑性能、滚动阻力和磨耗性能需要均衡考虑。抗湿滑性能主要与胶种有关, 常规胶种中 SBR 的抗湿滑性能最好, 因

作者简介:张建军(1971-), 男, 黑龙江林口县人, 杭州中策橡胶有限公司工程师, 学士, 主要从事轿车子午线轮胎的配方设计和工艺管理工作。

此进行了以 SBR 为主的高速度级轿车轮胎胎面胶的研究。试验配方如表 1 所示。

RPA2000 测试程序如表 2 所示,测试结果与常规方法所得物理性能的对比如图 1 和 2 所示。

图 1 表明,虽然测试原理不同,常规拉力机测得的胶料定伸应力与 RPA2000 测得的剪切模量有很好的相关性。

图 2 表明,RPA2000 测得的生热和 $\tan\delta$ 与回弹仪测得的回弹值有很好的相关性。橡胶作为

表 1 高速度级轿车轮胎胎面胶试验配方 份

组 分	配方号					
	1	2	3	4	5	6
SBR1712	100	100	100	100	80	0
BR9000	0	0	0	0	20	0
SBR1721	0	0	0	0	0	100
炭黑 N234	70	70	80	80	80	80
高芳烃油	35	40	40	45	40	40
活化剂	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5
硫化剂	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6
防老剂	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5

表 2 RPA2000 测试程序

项 目	测试条件	测试结果	相关性能及意义	
硫化子测试	160 ℃×15 min	$S'_{min}, S'_{max}, t_{10}, t_{30}, t_{60}, t_{90}$	胶料硫化性能	
应变扫描子测试	分别降到 100,60 和 30 ℃下,频率为 20 Hz,进行 2%,7%,14%,20%和 23%应变扫描。	$S', S'', S^*, G', G'', G^*$ 和 $\tan\delta$	轮胎性能	测试结果
			干牵引性能	室温下 $\tan\delta$
			干燥纵性能	室温下 G^*
			转弯系数	室温下 G^* 或 G'
			滚动阻力	60~75 ℃下 $\tan\delta$
			乘坐舒适性	室温下 G^* 或 G'
时间子测试	室温下稳定 8 min,39%剪切形变,频率为 12 Hz。	上下模腔温度曲线	胶料生热性能	

注： S'_{min} —最小弹性转矩； S'_{max} —最大弹性转矩； G' —弹性模量； G'' —粘性模量； G^* —复合模量。

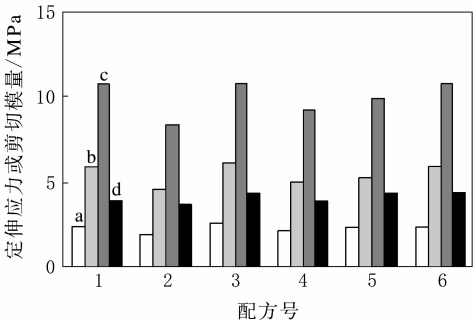
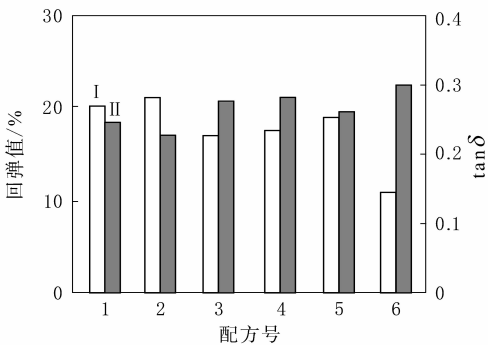
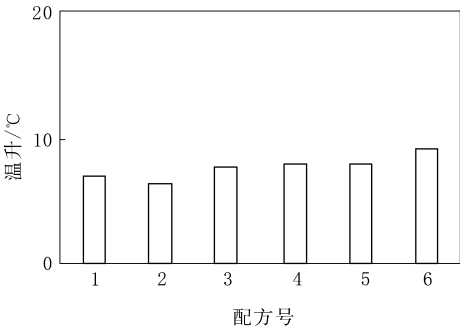


图 1 不同配方胶料的定伸应力和剪切模量
a—100%定伸应力;b—200%定伸应力;c—300%
定伸应力;d—剪切模量。

粘弹性体, $\tan\delta = G''/G'$, 粘性模量小而弹性模量大,则橡胶往复形变时能量损耗小,胶料生热就小,而回弹仪测定的回弹值大。生热性子测试的这种相关性说明使用 RPA2000 测定橡胶的生热性获得的温度数据是可靠的。这与 RPA2000 的硬件支持有关。RPA2000 上下模采用直接薄片加热器,生热性测定实际上是在转子和模腔既不加热也不冷却的条件下对胶料进行大频率剪切使胶料生热,生热数值通过设在模腔里的温度传感器获得。这说明RPA2000可以取代单一功能生



(a)



(b)

图 2 不同配方胶料的 $\tan\delta$ 、回弹值和温升
I—回弹值;II— $\tan\delta$ 。

热仪和回弹仪。

图 3 和 4 示出了不同配方胶料的剪切模量和 $\tan\delta$ 与温度的关系。由图 3 和 4 可以看出,温度越高,胶料的剪切模量和 $\tan\delta$ 越小,这与橡胶的特定性质有关。但不同配方体系对温度的依赖程度不同,配方 1、2 和 5 胶料的剪切模量和 $\tan\delta$ 随温度降低变化相对较小,说明这 3 个配方在不同使用温度下稳定性好。

值得注意的是,配方 6 胶料的剪切模量和 $\tan\delta$ 对温度的敏感性最强,尤其是 $\tan\delta$ 更为明显,这与 SBR1721 苯乙烯含量大、 T_g 较高(−35℃)有关。这种对温度的依赖性正好与高速度级轿车轮胎胎面胶要求低温 $\tan\delta$ 高(有利于抗湿滑性能)和高温 $\tan\delta$ 低(有利于降低滚动阻力)相吻合,不利的是剪切模量下降也较明显,这可能也是近年来一些公司在开发高速度级轿车轮胎胎面胶时经常并用 SBR1721 以提高抗湿滑性,但又不单独使用 SBR1721 的原因。

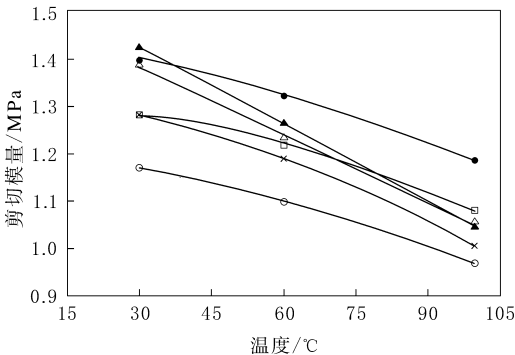


图 3 不同配方胶料剪切模量-温度关系曲线
配方号:□—1;○—2;△—3;×—4;●—5;▲—6。

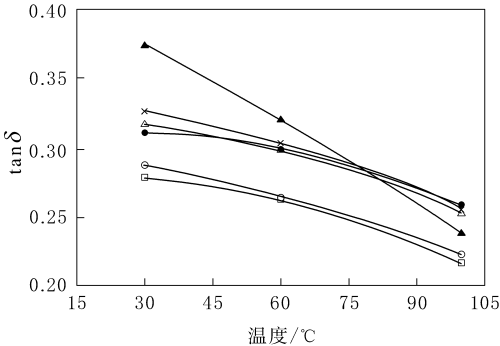


图 4 不同配方胶料 $\tan\delta$ -温度关系曲线
注同图 3。

2.2 轿车轮胎三角胶增硬体系配方

根据近年来对轿车轮胎剖析结果,三角胶邵尔 A 型硬度大多在 85 度以上,有的甚至达到 96 度。采用的增硬方式也较多,一般以炭黑、硫黄和树脂增硬为主,也有用钴盐或各种称为模量增强剂的材料进行补强增硬。我们对不同增硬体系进行了测评(不包括经常使用的补强树脂/HMT 并用体系),试验配方见表 3。

组 分		配方号						
		A	B	C	D	E	F	G
模量增强剂 A		0	3	0	0	0	0	0
模量增强剂 B		0	0	3	0	0	0	0
模量增强剂 C		0	0	0	3	0	0	0
高苯乙烯树脂		0	0	0	0	5	0	0
间苯二酚-80/RA65		0	0	0	0	0	1.9/3.5	0
间苯二酚-80/HMT		0	0	0	0	0	0	1.9/1.5

注:配方其它组分为 NR 90,BR 10,炭黑 65,油 3,促进剂 NOBS 2,不溶性硫黄 7020 4。配方 A 为参比配方。

为了了解不同增硬体系的增硬效果,设计了两套 RPA2000 程序进行测试。

(1)为了评价不同体系的耐热老化性或抗硫化返原性,设计了测试程序(一),见表 4。不同配方胶料在相同条件下硫化后,分别测试 180℃×10 min 无氧热老化前后硫化胶模量和 $\tan\delta$ 的变化。测试结果如图 5 和 6 所示。

由图 5 和 6 可以看出,模量增强剂 A、间苯二酚-80/RA65 和间苯二酚-80/HMT 均可显著提高胶料剪切模量;从热老化性能下降率看,模量增强剂 B 和间苯二酚-80/RA65 体系热老化后的剪切模量保持性较好。

(2)轮胎各部位胶料在使用中一直处于形变疲劳中,胎面胶既有压缩形变又有拉伸和剪切形变,胎侧胶多以拉伸形变为主,胎圈三角胶以压缩形变为主。胶料在多次形变疲劳的情况下内部结构会发生变化,从而引起物理性能变化。利用 RPA2000 进行一定频率下的大应变剪切疲劳测试,可以判断不同增硬体系耐剪切疲劳性能的优劣。测试程序(二)见表 5,测试结果见图 7 和 8。

由图 8 可以看出,在剪切疲劳破坏条件下,空白、模量增强剂 B 和 C、高苯乙烯树脂配方胶料剪切模量下降率较小,而间苯二酚树脂补强的胶料

表 4 不同增硬体系无氧热老化测试程序(一)

项 目	测试条件	测试结果	相关性能
硫化子测试	160 ℃×13 min	$S'_{\min}, S'_{\max}, t_{10}, t_{30}, t_{60}, t_{90}$	胶料硫化性能
应变扫描子测试	温度降到 100 ℃, 频率为 10 Hz, 进行 7%, 14%, 30% 和 45% 应变扫描。	$S', S'', S^*, G', G'', G^*$ 和 $\tan\delta$	S' 和 G' 与增硬效果有关, $\tan\delta$ 与生热性有关。
时间子测试	180 ℃, 10 min, 1.7 Hz, 7% 应变。	S', S'' 和 $\tan\delta$ 变化曲线	对试样进行无氧热老化
应变扫描子测试	温度降到 100 ℃, 频率为 10 Hz, 进行 7%, 14%, 30% 和 45% 应变扫描。	$S', S'', S^*, G', G'', G^*$ 和 $\tan\delta$	热老化后 S' 和 G' 与增硬体系的关系, $\tan\delta$ 与生热性有关。

表 5 不同增硬体系无氧热老化测试程序(二)

项 目	测试条件	测试结果	相关性能
硫化子测试	160 ℃×13 min	$S'_{\min}, S'_{\max}, t_{10}, t_{30}, t_{60}, t_{90}$	胶料硫化性能
应变扫描子测试	温度降到 100 ℃, 频率为 10 Hz, 进行 7%, 14%, 30% 和 45% 应变扫描。	$S', S'', S^*, G', G'', G^*$ 和 $\tan\delta$	S' 和 G' 与增硬效果有关, $\tan\delta$ 与生热性有关。
时间子测试	100 ℃, 频率 1 Hz, 49% 应变进行 10 min。		对试样进行 10 min 大应变剪切疲劳破坏
应变扫描子测试	温度降到 100 ℃, 频率为 10 Hz, 进行 7%, 14%, 30% 和 45% 应变扫描。	$S', S'', S^*, G', G'', G^*$ 和 $\tan\delta$	热老化后 S' 和 G' 与增硬效果有关, $\tan\delta$ 与生热性有关。

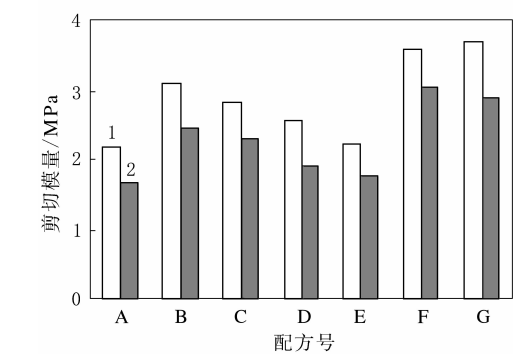


图 5 不同增硬体系高温无氧热老化性能对比
1—老化前;2—老化后。

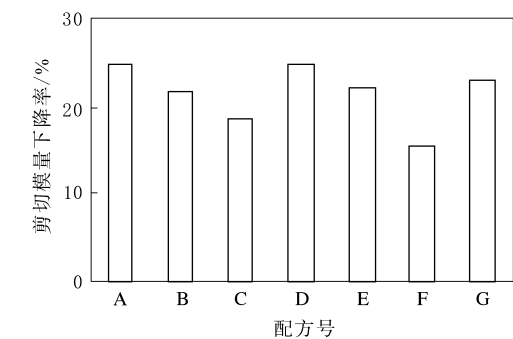


图 6 不同增硬体系高温无氧热老化后剪切模量下降率下降率较大。这可能是由于间苯二酚树脂网络与炭黑橡胶网络相互交织,在大应变剪切条件下,部分树脂网络结构发生破坏,从而引起较大的模量下降;而模量增强剂B和C主要是靠硫化过程中

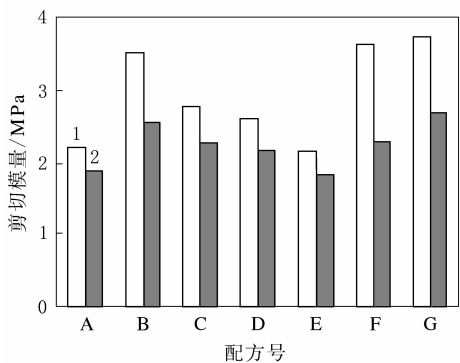


图 7 不同增硬体系剪切疲劳性能对比
1—剪切疲劳前;2—剪切疲劳后。

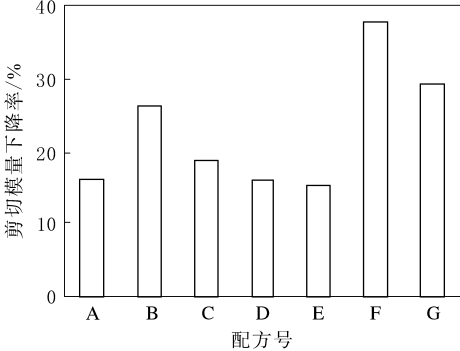


图 8 不同增硬体系疲劳试验后剪切模量下降率增加与橡胶交联网络,与硫黄胶料形成一体网络结构,因此模量下降较小。但是由于树脂网络初始模量较高,因此经疲劳破坏后仍然有较高的剪切模量。

2.3 硫化速度最佳匹配

2.3.1 原理

由测温仪热电偶埋线测得温度曲线,采用阿累尼乌斯方程计算胶料活化能,再通过计算机编程对硫化程度进行积分,即可得到等效硫化时间。这是近年来轮胎界比较认可的确定轮胎最佳硫化时间的方法。但由于阿累尼乌斯方程计算存在假设条件,计算结果与实际的硫化程度会有偏差。采用 RPA2000 变温分析程序(VTA),将测温仪测得的温度曲线输入 RPA2000 计算机,实现轮胎各部位胶料按真实硫化温度曲线进行硫化模拟,从而可对不同部位硫化速度匹配情况或轮胎硫化时间的合理性进行准确评估。应注意的是,变温分析所用的测试胶料须从半成品上获取,以得到相同的热历程。

2.3.2 应用实例

我公司轿车子午线轮胎采用高温硫化,以前在硫化过程中经常出现胎冠部位脱层或胎里起泡现象(通常情况下采取延长硫化时间的方法解决)。经轮胎解剖发现,这是由于冠带层胶料和延伸到带束层下的胎侧胶(采用冠包侧结构)欠硫所致。以 195/60R14 轮胎冠带层测温计算数据为例,原冠带层胶料 150 °C 下正硫化时间为 666 s,采用阿累尼乌斯方程计算得到的轮胎开模时冠带层的等效硫化时间为 1 138 s,为正硫化时间的 1.71 倍。但使用 RPA2000 对该胶料按测温曲线进行硫化模拟发现,该胶料开模时并没有达到正硫化,如图 9 所示。

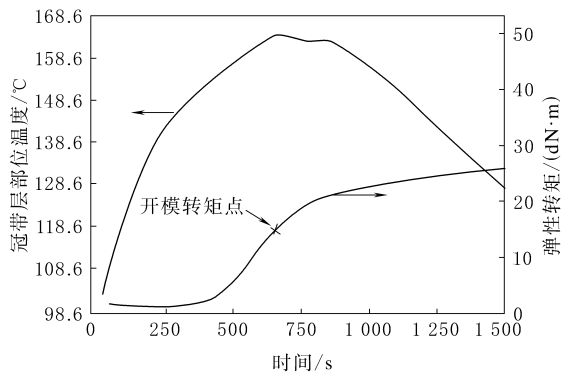


图 9 原冠带层胶料在轮胎硫化变温条件下的弹性转矩曲线

$$S'_{\min}=1.326 \text{ dN} \cdot \text{m}; S'_{\max}=25.73 \text{ dN} \cdot \text{m}; t_{90}=1\,062.2 \text{ s}.$$

由图 9 可见,模拟轮胎硫化开模后,胶料的硫化转矩一直在上升(由于橡胶模量对温度的依赖关系,转矩的上升也有因温度下降的因素)。根据上述实际情况,对冠带层配方进行了重新设计,新冠带层配方胶料的硫化模拟曲线如图 10 所示。

由图 10 可见,新配方胶料在开模时基本达到正硫化,硫化曲线更加平坦。按照相同的方法,我们对胎侧等部位也进行了硫化速度的整体调整,配方调整前后正硫化时间对比如图 11 所示。

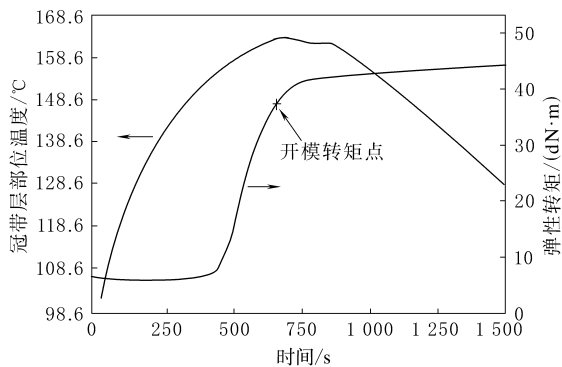


图 10 新冠带层胶料在轮胎硫化变温条件下的弹性转矩曲线

$$S'_{\min}=2.273 \text{ dN} \cdot \text{m}; S'_{\max}=17.76 \text{ dN} \cdot \text{m}; t_{90}=725.5 \text{ s}.$$

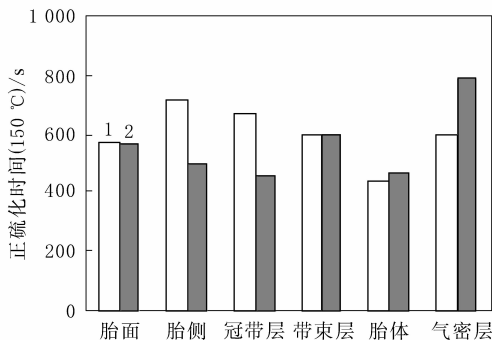


图 11 配方调整前后正硫化时间对比
1—调整前;2—调整后。

3 结语

在配方设计中,结合不同配方的设计需要,编制不同的 RPA2000 测试程序,可根据所得数据对胶料的动态性能进行分析;通过与测温仪结合,可帮助确定轮胎最佳硫化条件和胶料最佳硫化速度匹配。通过配方整体调整,大大减少了因欠硫产生的废次品和质量缺陷,提高了产品的内在质量和生产效率。

Application of RPA2000 rubber processibility analyzer in formulation

ZHANG Jian-jun, LIU Li, REN Fu-jun

(Hangzhou Zhongce Rubber Co., Ltd., Hangzhou 310008, China)

Abstract: The application of RPA2000 rubber processibility analyzer in formulation was investigated. The results showed that the data, such as shear modulus and loss factor measured by RPA2000 were correlated well with the physical properties of rubber compound, such as modulus at 300%, resilience and heat build-up measured by conventional methods; and the temperature changing simulation for curing temperature curve of tire could be realized by sharing the data from the curing temperature tester to optimize the curing rate of rubber compound in different parts of tire and propose the criteria for establishing curing conditions.

Keywords: rubber processibility; formulation; curing rate

国内简讯 8 则

△2005年7月31日,中共中央委员、信息产业部部长王旭东一行在山东省和青岛市领导的陪同下,到青岛赛轮子午线轮胎信息化生产示范基地有限公司参观调研。王旭东部长对赛轮所走的信息化道路给予了充分肯定,并表示国家还会继续出台相关政策,进一步鼓励信息化产业的稳步发展。

(青岛赛轮子午线轮胎信息化生产示范基地有限公司 王磊供稿)

△2005年8月22~23日,中国轮胎产品认证委员会专家审核组对山东三工橡胶有限公司进行了为期两天的现场审核,认为该公司符合国家轮胎产品强制性认证要求。三工公司顺利通过3C认证复审。

(山东三工橡胶有限公司 周显江供稿)

△面对原材料涨价的压力,风神轮胎股份有限公司采取积极有效措施,消化各种涨价因素,仅2005年1~6月份就节约资金3167.4万元,为打造节约型企业奠定了基础。

△风神轮胎股份有限公司董事会近期审议通过了建设年产15万条工程机械子午线轮胎项目一期工程年产2.5万条的议案。一期工程计划总投资9000万元,建设期1年,预计于2006年第4季度建成投产,届时将实现税前销售收入约2亿

元,利税约5196万元,利润约3480万元。

(以上由风神轮胎股份有限公司
谢智保供稿)

△国务院发展研究中心针对2005年上半年国内乘用车市场的分析结果显示:上半年,乘用车产销分别实现185.17万和184.30万辆,同比分别增长3.28%和10.55%。预测2005年全年销量同比增幅将为12%~14%,产量将同比增长8%~10%。

△北京市加快了公交车辆更新的步伐,2005年新增和更新公交车1096辆。3年内,北京将逐步更新近8000辆公交车。

△中国汽车工业协会统计显示,2005年上半年全国汽车累计进出口总值为153.75亿美元,其中进口总值63.17亿美元,同比下降21.31%;出口总值90.58亿美元,同比增长57.20%。

(以上摘自《中国汽车报》)

△最近,日本普利司通公司将其“普利司通(中国)研究开发有限公司”这一区域性研究中心落户无锡。普利司通(中国)研究开发公司是日本普利司通公司的全资子公司,总投资为1400万美元,注册资本为725万美元,主要从事轮胎材料等的研究和开发,是普利司通公司在无锡基地化发展中的又一个重大举措。

[摘自《信息早报(化工专刊)》]